

⑫ 公開特許公報(A) 平3-264573

⑮ Int. Cl.⁵

識別符号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月25日

C 07 D 307/60
307/79
407/06
409/06
// C 09 K 9/02

Z 7729-4C
7729-4C
8213-4C
8213-4C
8930-4H
B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 フルギド類の製造法

⑯ 特 願 平2-61752

⑰ 出 願 平2(1990)3月13日

⑱ 発 明 者 角 谷 律 夫 大阪府大阪市都島区友測町2丁目12番21-304号

⑲ 発 明 者 堀 川 幸 雄 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号

⑳ 発 明 者 入 江 正 浩 福岡県春日市春日公園1丁目29番地

㉑ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

1. 発明の名称

フルギド類の製造法

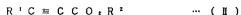
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



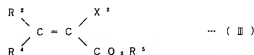
式中、A は芳香族基または複素環基を表わし、X¹ は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表わす。

で示される芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体のハロゲンを金属化合物で置換して得られる有機金属化合物を、一般式 (II)



式中、R¹ は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、フッ素置換炭化水素基、芳香族基または複素環基を表わし、R² は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表わす。

で示されるアセチレンカルボン酸誘導体に反応させ、この反応生成物に、続けて、一般式 (III)



式中、R³、R⁴ は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、フッ素置換炭化水素基、芳香族基または複素環基を表わし、R⁵ は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表わす。又、X² は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす。

で示されるアクリル酸誘導体を反応させて得られる一般式 (IV)



式中、A¹、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵ は前記と同じ。

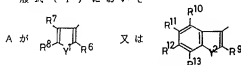
で示されるジエステルをジカルボン酸に、続いて酸無水物に変換することとを特徴とする一般式 (V)



式中、 $\text{A}^1, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は前記と同じものを示す。又、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は同一であっても、異なっても良い。

で示されるフルギド類の製造法。

(2) 一般式 (I) において



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は水素原子、フッ素原子、脂肪族炭化水素基、フッ素置換炭化水素基を表わし、 Y^1, Y^2 は酸素原子又は硫黄原子を表わす。

である特許請求の範囲第(1)項記載のフルギド類の製造法。

- 3 -

また、近年光照射により可逆的に色相変化するフォトクロミック化合物を記録材料に応用することが数多く試みられている。そして、着色状態の熱安定性の高いフォトクロミック化合物として、フルギド類が提案されている。しかし、既存のフルギド類は(1)熱安定性が充分でなく、高温で加熱すると着色する、(2)着色状態の吸収波長が半導体レーザの波長よりも短波長であり、半導体レーザを使用する積み出し等が行えない、(3)着色状態及び消色状態の繰り返しによる疲労が激しく、耐久性に劣るという欠点があり、構造面からの性能の向上が検討されている。このような欠点を解決すべくフルギド類を製造する上でも前記従来の製造法では限界があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情に鑑み名称されたものであって、その目的とするところは、フルギド類を高収率でかつ、容易に得ることができする方法を提供するにある。更に他の目的は、立体選択的に必要なフルギド類等、広範囲の構造を有するフル

3. 発明の詳細な説明

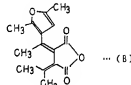
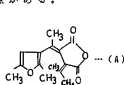
〔産業上の利用分野〕

本発明は、フルギド類の製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

代表的なフォトクロミック化合物であるフルギド類の従来の製造法としては、特公昭60-

52150号公報に開示されたもの等がある。しかし、これらの従来の方法は、合成に多段階を要する、単離の操作が多い、収率が低いといった問題点がある。更に、立体選択性がないため例えば下記(A)の構造のフルギド類を得るためには、同時に生成するフォトクロミック性を示さない(B)の構造のフルギド類を除かねばならないといった欠点がある。



- 4 -

ギド類の製造法を提供するにある。

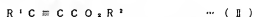
〔課題を解決するための手段〕

上述の目的は、一般式 (I)



式中、A は芳香族基または複素環基を表わし、 X^1 は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を表わす。

で示される芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体のハロゲンを金属化合物で置換して得られる有機金属化合物を、一般式 (II)



式中、 R^1 は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、フッ素置換炭化水素基、芳香族基または複素環基を表わし、 R^2 は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表わす。

で示されるアセチレンカルボン酸誘導体に反応させ、この反応生成物に、続いて、一般式 (III)

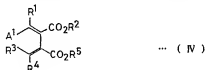
(以下略)

- 5 -

- 6 -



式中、 R^3, R^4 は水素元素、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、フッ素置換炭化水素基、芳香族基または複素環基を表わし、 R^5 は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表わす。又、 X^2 は脂素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす、で示されるアクリル酸誘導体を反応させて得られる一般式 (IV)



〔 式中、 $A^1, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ は前記と同じものを示す。〕

で示されるジエステルをジカルボン酸に、続いて酸無水物に変換することを特徴とする一般式 (V)

(以 特許庁 白)

- 7 -



〔 式中、 A^1, R^1, R^2, R^3, R^4 は前記と同じものを示す。又、 R^1, R^2, R^3, R^4 は同一であっても、異なっていて良い。〕

で示されるフルギド類の製造法によって達成される。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の製造法は、a) 芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体からの有機金属化合物の合成、b) 有機金属化合物とアセチレンカルボン酸誘導体との反応、c) 有機金属化合物とアセチレンカルボン酸誘導体とにより得られた生成物とアクリル酸誘導体との反応、d) ジカルボン酸誘導体への変換、e) ジカルボン酸誘導体の酸無水物への変換の5段階に分けることができる。ただし、a) ~ c) の反応は、連続して行うことができ、工程簡略化上、生成物の単離は途中で特に行う必要はない。

- 8 -

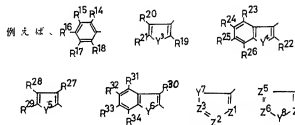
まず、a) の反応で、一般式 (I) で示される芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体から有機金属化合物を合成する。この有機金属化合物の合成方法としては、例えば、芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体と金属マグネシウムを反応させた後、ハロゲン化銅を反応させる方法、金属マグネシウムを反応させた後、臭化銅-硫化ジメチル錯体を反応させる方法、有機リチウムあるいは金属リチウムを反応させた後、銅ジシクロヘキシルアミドを反応させる方法等が挙げられる。

また、本発明の有機金属化合物の金属としては、マグネシウム、銅、亜鉛、リチウム、ホウ素、アルミニウム等が好適に用いられる。

本発明で用いる一般式 (I) で示される芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体は、金属化合物と反応して得られる有機金属化合物に対して反応性が低ければ良く、一般式 (II) の A としては、

(以 特許庁 白)

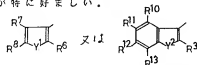
- 9 -



ここで、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、フッ素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、フッ素置換アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、シアノ基を表わし、 $Y^3 \sim Y^8$ は酸素原子、硫黄原子、アルキル置換窒素原子を表わし、 $Z^1 \sim Z^4$ は窒素原子又は一置換炭素原子を表わし、 $Z^1 \sim Z^3$ のうち少なくとも一つ及び $Z^4 \sim Z^8$ のうち少なくとも一つは窒素原子である。等が挙げられる。具体的な複素環式化合物誘導体としては、例えば、チオフェン誘導体、フラン誘導体、ピロール誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ベンゾフラン誘導体、インドール誘導体、イソオ

- 10 -

キナゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、ピラゾール誘導体もしくはトリアゾール誘導体等が挙げられる。中でも、得られるフルギド類のフォトクロミック性に優れていることから、下記構造のチオフェン誘導体、フラン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体又はベンゾフラン誘導体が特に好ましい。



(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び Y^1, Y^2 は前記に同じ) 一般式(1)の X^1 は窒素原子、酸素原子、ヨウ素原子のうちのいずれかであればよいが、特に反応性が高く、収率の良い酸素原子またはヨウ素原子であることが好ましい。

金属化合物の使用量は、芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体に対して、好ましくは0.7~1.3倍モル、より好ましくは0.8~1.2倍モルである。

反応温度は、使用する芳香族化合物誘導体もし

くは複素環式化合物誘導体によって異なり、適宜好適な温度を設定すればよい。また、反応時間は、好ましくは1~2.4時間、より好ましくは2~5時間である。

次に、b)の反応で、a)で得られた有機金属化合物に、一般式(II)で示されるアセチレンカルボン酸誘導体を加え、アセチレンカルボン酸誘導体への付加物を得る。ここで、一般式(II)で示されるアセチレンカルボン酸誘導体は、その置換基 R^1, R^2 が前述の有機金属化合物と反応性が低いことが必要であり、 R^1 は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、フッ素置換炭化水素基、芳香族基または複素環基を表わす。また、 R^2 は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表わす。

アセチレン誘導体の添加量は、始めに使用した芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物誘導体に対して好ましくは0.7~1.3倍モル、より好ましくは0.8~1.2倍モルである。

反応温度は、前記と同様に使用する化合物によ

- 11 -

- 12 -

って異なるので、好適な温度を適宜設定すればよい。また、反応時間は好ましくは0.5~2.4時間、より好ましくは1~5時間である。

アセチレン誘導体と有機金属化合物から得られる付加生成物を単離することなく、続けてc)の反応、すなわち、一般式(III)に示されるアクリル酸誘導体を加えることにより、一般式(IV)で示されるジエステル誘導体を得ることができる。

添加するアクリル酸誘導体の量は、始めに用いた芳香族誘導体もしくは複素環式誘導体に対して、好ましくは0.8~3倍モル、より好ましくは1~2倍モルである。

c)の反応温度は、好ましくは-80~100℃、より好ましくは-80~25℃である。また、低温で反応を開始し、途中で昇温していく方法も採用することができる。反応時間は好ましくは2~2.4時間、より好ましくは5~15時間である。

c)の反応は、無触媒でも可能であるが、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、

ジクロロ[1,4-ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン]パラジウム等の遷移金属錯体触媒を用いると、収率が高くなり、好ましい。

本発明の製造法は、充分に脱水した有機溶媒中、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等を用い、不活性ガス、例えば窒素あるいはアルゴン等により置換された容器中で行うのが好ましい。

a)~c)の反応で得られた生成物は、混合物であるのでジアリールエテン類を得るためには、分離を行わなければならないが、分離は通常用いられる抽出法、蒸留法、再結晶法、クロマトグラフィー法等を適宜選択することにより容易に行うことができる。

次に、得られた一般式(IV)で示されるジエステル誘導体をジカルボン酸誘導体に変換するd)の反応は従来公知の方法から適宜選択して行えばよい。すなわち、例えばアルカリ性条件下に加水分解する、あるいはヨードトリメチルシラン、三臭化ホウ素等のエーテル結合を切断する試薬と反応

- 13 -

- 14 -

させる等により容易にジカルボン酸誘導体を得ることができる。

最後に、ジカルボン酸誘導体を無水物に変換するe)の反応は、従来公知の方法、即ち酸クロライドまたは酸無水物等と反応させることによって目的物である一般式(V)で示されるフルギド類を得ることができる。

しかし、上記e)の反応をエーテル結合を切断する試薬であるヨードトリメチルシラン、クロトリメチルシラン/ヨウ化ナトリウム又はクロトリメチルシラン/ヨウ化カリウムを用いて行くと、一段落で直接目的物である一般式(V)で示されるフルギド類を製造し得る点で極めて好適である。

得られたフルギド類の芳香環もしくは複素環の結合した炭素-炭素二重結合は、(E)-及び(Z)-体の2種の異性体が存在可能であるが、本発明によれば、目的とする異性体のみを選択的に得ることができる。しかし従来の方法では、2種の異性体の混合物としてしか得ることができなかったため、それが収率の低い大きな原因となっていた。

- 15 -

押し、リチウムジクロロヘキシルアミドを生成させた。

次に、 -30°C に保ったままヨウ化銅0.209g (1.10 mmol)を加え、1時間攪拌した。続いてフェニルリチウムの2.0モルシクロヘキサン/ジエチルエーテル=70/30溶液0.500 mL (1.00 mmol)を加え、40分攪拌後、 -78°C まで冷却し、エチル2-ブチノエート0.112g (1.00 mmol)を加え、40分攪拌した。これに、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.058g (0.050 mmol)とエチル2-ヨード-3,3-ジメチルアクリレート0.254g (1.00 mmol)を加えた後、 -78°C から徐々に室温まで昇温し、室温で5時間攪拌した。反応終了後、1規定の塩酸10 mLを加えた。その後、ジエチルエーテル30 mLで2回抽出し、エーテル層を集め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取プレートを用いて分離、精製し、ジエステル1.53 mgを得た。

- 17 -

(発明の効果)

以上のように、本発明の製造法によれば、フルギド類を目的物である一方の異性体を選択的に、高収率で、かつ容易に得ることが可能であるだけでなく、広範囲な構造を有するフルギド類を製造することができる。

更に、フルギド類は、フォトクロミック化合物として有用なものが多く、より優れたフォトクロミック化合物の製造に本発明の製造法は利用できる。

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

容量50 mLの2つ口フラスコに窒素雰囲気下、ジエチルエーテル5 mLとジクロロヘキシルアミン0.219 mL (1.10 mmol)を加え、 -30°C に保ち攪拌した。これにメチルリチウムの1.90モル ジエチルエーテル溶液0.553 mL (1.05 mmol)を加え、 -30°C で30分攪

- 16 -

次に、ジエステル1.53 mg (0.53 mmol)のクロロホルム50 mL溶液にヨードトリメチルシラン343 μL (2.5 mmol)を加え、 50°C で10時間反応させた。反応終了後、1規定の塩酸30 mLを加え1時間攪拌した。沈殿物を析出し、クロロホルムで洗浄後、乾燥することによりジカルボン酸1.13 mgを得た。

続いて得られたジカルボン酸1.13 mg (0.43 mmol)に無水酢酸30 mLを加えた後、 90°C で1時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去した後、反応生成物を極性の低いシリカゲルを用いた液体クロマトグラフィーにより分離した結果、下記構造式のフルギド類7.4 mgをフェニルリチウムを基準として収率31%で得た。



実施例2




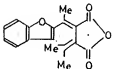

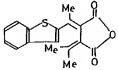

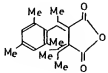
- 18 -

出発原料として第 1 表に示す芳香族化合物誘導体もしくは複素環式化合物を用いる以外は実施例 1 と同様として、フルギド類を合成した。結果を第 1 表に示す。

(以 下 略 白)

- 1 9 -

第 1 表

実験番号	芳香族または複素環式 リチオ化合物	フルギド類	収 率 (%)
2-1			3.6
2-2			2.7
2-3			3.2
2-4			3.1

- 2 0 -

実施例 3

容量 100 ml の 3 つ口フラスコに金属マグネシウム 0.073 g (3 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下、ジエチルエーテル 1 ml を加え、室温で攪拌しながら、これに 3-ヨード-2,5-ジメチルチオフェン 4.09 g (3 mmol) のジエチルエーテル溶液を滴下し、反応が起こり始めたところで、0℃に冷却し、滴下を続けた。滴下終了後 0℃で 1 時間、更に室温で 1 時間攪拌した。次にこの溶液を -78℃まで冷却し、臭化銅-硫酸ジメチル錯体 0.617 g (3 mmol) と THF 5 ml を加え、その後 -40℃まで温度を上げ 1 時間攪拌した。再び溶液を -78℃まで冷却し、エチル 2-ブチノエート 0.336 g (3 mmol) の THF 溶液 5 ml を徐々に滴下した。滴下終了後、-78℃に保ったまま、1 時間攪拌した。これにテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.173 g (5 mmol%)、ヘキサメチルホスホリックトリアミド 2 ml を加えた後、エチル 2-ヨード-3,3-ジメチルアクリレート

0.762 g (3 mmol) の THF 溶液 5 ml を徐々に滴下した。滴下終了後、-78℃から徐々に室温まで戻し、室温で 10 時間攪拌した。反応終了後 1 規定の塩酸 30 ml を加えた。その後、ジエチルエーテル 50 ml で 2 回抽出し、エーテル層を集め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取プレートを用いて分離、精製し、ジエステル 55.9 mg を得た。

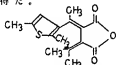
次に、ジエステル 55.9 mg (1.74 mmol) のクロロホルム 100 ml 溶液にヨードトリメチルシラン 1.10 ml (8.0 mmol) を加え、50℃で 15 時間反応させた。反応終了後、1 規定の塩酸 50 ml を加え 1 時間攪拌した。沈殿物を濾過し、クロロホルムで洗浄後、乾燥することによりジカルボン酸 44.4 mg を得た。

続いて、得られたジカルボン酸 44.4 mg (1.51 mmol) に無水酢酸 50 ml を加えた後、90℃で 5 時間反応させた。反応終了後、溶媒を留去した後、反応生成物を活性の低いシリカゲルを用いた液体クロマトグラフィーにより分離

- 21 -

- 22 -

した結果、下記構造式のフルギド類 9.3 mg を 3-ヨード-2,5-ジメチルチオフェンを基準として収率 34% で得た。



この生成物に 365 nm の紫外線を照射すると深赤色に変化し、明所下で消色した。この変化は可逆的であった。




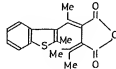

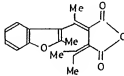
実施例 4

第 2 表に示す芳香族化合物もしくは複素環式化合物を用い、他の条件は実施例 3 と同様にして、第 2 表に示すフルギド類を得た。得られたフルギド類はいずれも光照射による可逆的色変化が認められた。



- 23 -

第 2 表

実験番号	Grignard反応させる化合物	フルギド類	収率 (%)
4-1			3.0
4-2			2.7
4-3			3.1